

46-  
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9-315812

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 12 月 9 日

(51) Int. Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01B 33/12			C01B 33/12	C
C09D 5/25	PQX		C09D 5/25	PQX
H05K 3/28			H05K 3/28	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 8-299684  
(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 10 月 24 日  
(31) 優先権主張番号 特願平 8-94784  
(32) 優先日 平 8 (1996) 3 月 25 日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000190024  
触媒化成工業株式会社  
神奈川県川崎市幸区堀川町 580 番地  
(72) 発明者 江上 美紀  
福岡県北九州市若松区北湊町 13 番 2 号  
触媒化成工業株式会社若松工場内  
(72) 発明者 中島 昭  
福岡県北九州市若松区北湊町 13 番 2 号  
触媒化成工業株式会社若松工場内  
(72) 発明者 小松 通郎  
福岡県北九州市若松区北湊町 13 番 2 号  
触媒化成工業株式会社若松工場内

(54) 【発明の名称】 低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率被膜付基材

(57) 【要約】

【課題】 比誘電率が 3 以下と小さく、被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、被塗布面の凹凸を高度に平坦化し得るような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率シリカ系被膜が形成された基材を提供する。

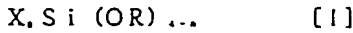
【解決手段】 低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、シリカ系微粒子、および下記一般式で示されるアルコキシシランおよび/または下記一般式で示されるハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物、との反応物を含有する。 $X_2Si(OR)_2$ ...または $X_2SiX'$ ... (X は、H、F または炭素数 1~8 のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、R は、H または炭素数 1~8 のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、X' はハロゲン原子をあらわす。また、n は 0~3 の整数である。)

甲第 6 号証

갑 6 호증

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカ微粒子、および下記一般式【I】で示されるアルコキシシランおよび／または下記一般式【II】で示されるハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物、との反応物を含有することを特徴とする低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。



(Xは、H、Fまたは炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、Rは、Hまたは炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、X'はハロゲン原子をあらわす。また、nは0～3の整数である。)

【請求項2】 シリカ微粒子が、前記一般式【I】で示されるアルコキシシランの1種または2種以上を加水分解、または加水分解後、熟成して得られたものであることを特徴とする請求項1記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項3】 前記の加水分解温度、または熟成温度が180℃以上であることを特徴とする請求項2記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項4】 シリカ系被膜形成用塗布液中のイオン濃度が1mmol/リットル未満であることを特徴とする請求項1ないし3記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

【請求項5】 請求項1ないし4に記載の塗布液を用いて形成された低誘電率シリカ系被膜を有することを特徴とする基材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、比誘電率が小さく、しかも被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、しかも被塗布面の凹凸を高度に平坦化し得るような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液、およびこのような低誘電率シリカ系被膜が形成された基材に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】 半導体装置の高集積化に伴い、多層配線を有する半導体装置では、半導体基板とアルミニウム配線層などの金属配線層との間、あるいは金属配線層間を絶縁するために、これらの間に層間絶縁膜が設けられている。

【0003】 半導体基板上に金属配線層などを設けると、金属配線層などによって半導体基板上に凹凸が生じ、この凹凸面上にさらに金属配線層などを形成しようとしても、凹凸段差で断線が生じることがある。また、微細なパターンを形成するためのレジストの露光焦点深度の範囲より凹凸段差が大きいと微細なパターンが形成できない。このため、上記のような半導体基板と金属配

線層の間、金属配線層間に形成する層間絶縁膜および各種素子によって生じた凹凸面を高度に平坦化することが必要である。

【0004】 さらに、このような多層配線を有する構造では、0.3μm以下以下の半導体装置においては、金属配線間隔が狭くなるため、静電誘導による金属配線のインピーダンスが増大し、応答速度の遅れ、消費電力の増大が懸念されている。このため、半導体基板とアルミニウム配線層などの金属配線層との間、あるいは金属配線層間に設けられる層間絶縁膜の比誘電率をできるだけ小さくすることが必要である。

【0005】 上記のような目的で用いられている層間絶縁膜は、一般にプラズマCVD法、スパッタリング法などの気相成長法または被膜形成用塗布液を用いて絶縁膜を形成する塗布法によって基板上に形成されている。

【0006】 しかしながら、プラズマCVD法などの気相成長法では、得られる被膜の比誘電率がフッ素ドーパシリカ膜の3.5が限界と言われており、3以下の被膜を形成することは難しい。また、フッ素添加ポリイミド樹脂やフッ素系樹脂からなる塗布液を用いて形成される被膜は、比誘電率が2前後となるが、被塗布面との密着性が悪く、また、微細加工に用いるレジスト材料との密着性も悪い、耐薬品性、耐酸素プラズマ性に劣るなどの欠点もある。

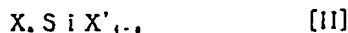
【0007】 従来から用いられているアルコキシシランの部分加水分解物からなるシリカ系被膜形成用塗布液では、比誘電率2.5の被膜が得られるが、被塗布面との密着性が悪いという欠点がある。

## 【0008】

【発明の目的】 本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、比誘電率が3以下と小さく、しかも被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、しかも被塗布面の凹凸を高度に平坦化し得るような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液およびこのような低誘電率シリカ系被膜が形成された基材を提供することを目的としている。

## 【0009】

【発明の概要】 本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、シリカ微粒子、および下記一般式【I】で示されるアルコキシシランおよび／または下記一般式【II】で示されるハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物、との反応物を含有することを特徴としている。



(Xは、H、Fまたは炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、Rは、Hまたは炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、X'はハロゲン原子をあらわす。また、nは0～3の整数である。)

上記シリカ微粒子は、上記一般式〔I〕で示されるアルコキシシランの1種または2種以上を加水分解、または加水分解後熟成して得られたものが好ましい。

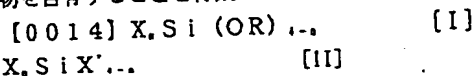
【0011】さらに、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、塗布液中のイオン濃度が1mmol/リットル未満であることを特徴としている。また、本発明に係るシリカ系被膜付基材は、上記塗布液を用いて形成された低誘電率のシリカ系被膜を有することを特徴としている。

【0012】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液について具体的に説明する。

【0013】低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、シリカ微粒子、および下記一般式〔I〕で示されるアルコキシシランおよび/または下記一般式〔II〕で示されるハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物、との反応物を含有することを特徴としている。



(Xは、H、Fまたは炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、Rは、Hまたは炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、X'はハロゲン原子をあらわす。また、nは0～3の整数である。)

【0015】アルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジフルオロジメトキシシラン、ジフルオロジエトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0016】このような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、たとえば下記方法によって調製することができる。まず、シリカ微粒子は、前記一般式〔I〕で示される1種または2種以上のアルコキシシランを、水、有機溶媒および触媒の存在下に加水分解・重縮合させることにより得られるが、このようなシリカ微粒子の調製法と

しては、従来より公知の方法を採用することができる。

【0017】有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類などが挙げられ、より具体的には、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類が用いられる。

【0018】触媒としては、アンモニア、アミン、アルカリ金属化合物、第4級アンモニウム化合物、アミン系カップリング剤など、塩基性を示す化合物が用いられる。シリカ微粒子の調製法をさらに詳細に説明すると、例えば、水-アルコール混合溶媒を攪拌しながら、この混合溶媒にアルコキシシランおよび例えばアンモニア水のような触媒を添加し、反応させる。

【0019】この際、水はアルコキシシランを構成するSi-OR基1モル当たり0.5～50モル、好ましくは1～25モルとなるような量で用いられ、アンモニアは、例えば0.01～1モル/SiO<sub>2</sub>モル、好ましくは0.05～0.8モル/SiO<sub>2</sub>モルとなるような量で配合される。

【0020】反応は、溶媒の沸点以下の温度で行われ、好ましくは沸点より5～10℃低い温度で行われる。このような条件で加水分解すると、アルコキシシランの重縮合が三次元的に進行し、シリカ微粒子が生成、成長する。さらに、このあと同一温度またはより高い温度で熟成することもできる。上記の反応温度および/または熟成温度は、高い方がアルコキシシランの重縮合がより一層促進され、シリカ微粒子内部が緻密となる。本発明においては、上記の反応温度および/または熟成温度を180℃以上、好ましくは200℃以上とし、オートクレープなどの耐圧容器を用いて反応および/または熟成を行うと、シリカ微粒子がより一層緻密となり、粒子自体の吸湿性が低下すると同時に粒子表面の残留官能基も少なくなることから、得られる被膜は比誘電率の経時変化のない、耐熱性に優れたものとなる。

【0021】また、例えば攪拌下の水-アルコール混合溶媒にエチレングリコールなどの高沸点の溶媒を添加して、アルコキシシランの加水分解を行い、シリカ微粒子を生成、成長させても良い。このような高沸点の溶媒をアルコキシシランの加水分解時に添加しておくと、アルコキシ基のエステル交換反応が起こり、高沸点溶媒がシリカ微粒子内部に取り込まれ、密度の低い多孔質のシリカ微粒子が得られる。

【0022】その他のシリカ微粒子としては、アルカリ金属珪酸塩等をイオン交換、加水分解などによって得ら

れるシリカゾルなども用いられる。さらには、アルミノケイ酸塩からなるゼオライトからアルミニウムを除去したような多孔性ゼオライトからなる微粒子も用いることができる。

【0023】本発明で用いられるシリカ微粒子は、その粒径が約30~1000Å、好ましくは50~500Åの範囲内のシリカ微粒子であることが好ましい。この範囲の粒径の微粒子であれば、均一な粒径のもので粒径の異なる微粒子の2種以上の混合物でも良い。この粒径が30Å未満では、得られる被膜の低誘電率化が行えず、一方、1000Åを超えるとフォトリソグラフ工程での微細加工時に欠陥を生じやすい。

【0024】本発明で用いられる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、上記のようにして得られたシリカ微粒子と、前記一般式【I】で示されるアルコキシシランまたは一般式【II】で示されるハロゲン化シランの加水分解物の少なくとも一部とを反応させることによって得られる。シリカ微粒子と反応させるアルコキシシランは、シリカ微粒子の調製に用いられたものと同一のものでよく、また必ずしも同一のものでなくても良い。この反応においては、シリカ微粒子の成長あるいは新たなシリカ微粒子の生成は起こらず、シリカ微粒子の表面で、このシリカ微粒子とアルコキシシランまたはハロゲン化シランとの表面反応が起こり、その結果、優れた特性を有する低誘電率シリカ系被膜を与える塗布液が得られる。

【0025】シリカ微粒子はそのまま用いても良いが、両者を反応させるに先立ち、あらかじめ限外濾過などの手段によりシリカ微粒子の分散媒の水-有機溶媒を有機溶媒のみに溶媒置換させておくことが好ましい。ここで用いられる有機溶媒としては、前記のアルコキシシランの加水分解のときに用いられるものが挙げられる。

【0026】上記塗布液を調製する際のシリカ微粒子と反応させるアルコキシシランまたはハロゲン化シランは、予め加水分解させずに用いても良いが、公知の方法に従って予め加水分解させて得られる加水分解物がリマーとして用いることが好ましく、このようにすると、シリカ微粒子の凝集、ゲル化が起こり難くなり安定した塗布液が得られる傾向がある。

【0027】このようにアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解を行う際には、通常、水、有機溶媒、触媒が用いられる。有機溶媒は前述したものが挙げられる。触媒としては、前述したものに加え、酸触媒が挙げられる。具体的には、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸または金属セッケンなど水溶液中で酸性を示す化合物が用いられる。

【0028】水は、アルコキシシランまたはハロゲン化シランを構成するSi-X基1モル当たり、通常、0.1~5モル、好ましくは0.1~2モルの量で用いられる。触媒の添加量は、通常、アルコキシシランまたはハ

ロゲン化シラン1モル当たり0.001~1モルの量で用いられる。

【0029】上記のような条件で加水分解して得られる加水分解物の数平均分子量は、100~50000、好ましくは500~10000（ポリスチレン換算分子量）であることが望ましい。

【0030】本発明で用いられる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、上記のようにして得られたシリカ微粒子とアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物とを混合して反応させるが、両者の混合割合は、シリカ微粒子の少なくとも一部の表面が上記加水分解物と結合するのに十分な量の加水分解物があればよい。

【0031】本発明では、アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物の混合量は、それぞれをSiO<sub>2</sub>に換算して、シリカ微粒子1重量部当たり0.01重量部以上、好ましくは0.02重量部以上であることが望ましい。

【0032】アルコキシシランまたはハロゲン化シラン加水分解物の量が0.01重量部より少ないと、得られるシリカ系被膜はシリカ微粒子の粒界ポイドを多く含む多孔質となり、低誘電率は期待できるが、被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に劣り、耐クラック性、被塗布面の平坦化性能も悪くなる傾向がある。また、これらのアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物は、被膜形成用のバインダーとしての機能も有するので、塗布液中に未反応の加水分解物が存在していてもよい。しかしながら、これらの量があまり大きくなると、得られる被膜はシリカ微粒子の粒界ポイドが加水分解物で埋められ、被膜の誘電率の低下が望めなくなる。したがって、上記加水分解物は、シリカ微粒子1重量部当たり10重量部未満、好ましくは1重量部未満とすることが望ましい。

【0033】そして、上記のようにシリカ微粒子とアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物とを混合した後、約100℃以下、好ましくは80℃以下の温度で、また温度条件などにより変動するが、通常、0.5~5時間、好ましくは0.5~3時間加熱処理を行う。

【0034】このような処理を行うと、シリカ微粒子の少なくとも一部の表面がアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物で結合された、本発明に係わる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液が得られる。

【0035】このような塗布液を用いて調製されたシリカ系被膜は優れた特性を有しており、例えば、このようにして得られたシリカ系被膜の空素中450℃焼成後の被膜のFT-IRスペクトルにはOH基に起因するピークが、一週間の常温放置後にも測定されず、誘電率を高める重要要因である水分の再吸着が認められない。

【0036】なお、上記のような方法で塗布液を調製した後、さらにアルコキシシランまたはハロゲン化シラン

加水分解物を塗布液に添加してもよい。この場合の加水分解物の量も上記のような範囲にあることが望ましい。

【0037】本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液中のイオン濃度は、1.0mmol/リットル未満、好ましくは0.5mmol/リットル以下とすることが望ましい。イオン濃度が1.0mmol/リットルを越すと、シリカ微粒子の表面反応性がイオンに影響され、シリカ微粒子の表面処理が不十分となり、被塗布面の平坦化が悪くなる。また、被膜への水の再吸着が起こり易くなる。

【0038】さらに、塗布液中のイオン濃度を低くすることによって、上記のような問題が解決されるとともに、ポイド、ピンホールなどがほとんどなく、基材との密着性、機械的強度、耐薬品性、耐湿性、絶縁性が一層向上した被膜が得られる。

【0039】ここでいうイオン濃度とは、塗布液中の陽イオンおよび陰イオンの合計イオン濃度を意味し、次の方法で測定する。すなわち、陽イオン中の金属イオンは、原子吸光法で測定し、アンモニウムイオンおよび陰イオンはイオンクロマトグラフィー法で測定する。

【0040】このような低イオン濃度の塗布液は、その製造過程のいずれかの工程で、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂による処理を行うことによって製造できる。たとえば、シリカ微粒子分散液の脱イオン処理を行ったのち、アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物とを混合する方法、両者を混合したのち脱イオン処理する方法などが挙げられる。

【0041】脱イオン処理は、陽イオン交換樹脂処理と陰イオン交換樹脂処理を別々に行っても良く、両者の混合樹脂で処理しても良い。

#### 低誘電率シリカ系被膜付基材

本発明に係る被膜付基材は、上記のようにして得られた低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を各種の基材の表面に塗布し、次いで加熱することによって得られる。

【0042】塗布法としては、スプレー法、スピニング法、ディッピング法、ロールコーター法または転写法などの通常の塗布法を採用することができる。塗布後の加熱温度は、通常300～450℃し、好ましくは350～400℃の範囲から選ばれる。加熱時は、窒素などの不活性ガス雰囲気中で行う方が比誘電率のより低い被膜が得られる。

【0043】上記のようにして基材上に塗布液を塗布、乾燥したのち加熱すると、塗布液中の被膜形成成分の重合が進み硬化するが、加熱の過程で重合体の溶融粘度が低下すると、被膜のリフロー性が増し、得られる被膜の平坦性が向上する。本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液を用いて被膜を形成する場合、加熱によって重合体の溶融粘度の低下が起こり、400℃程度まで低粘度によるリフロー性を維持している。その結果、平坦性が一層向上した被膜が得られる。

【0044】このようにして形成される低誘電率シリカ

系被膜の膜厚は、被膜を形成する基材、その目的等によって異なるが、たとえば半導体装置におけるシリコン基板上では通常1000～2500Å、多層配線層間絶縁膜の場合は、通常3000～5000Å程度である。

【0045】本発明に係る低誘電率シリカ系被膜付基材としては、具体的には半導体装置、液晶表示装置、位相シフト付フォトマスクなどが挙げられ、特に半導体装置においては、シリコン基板上、多層配線構造の配線層間、素子表面あるいはPN接合部分などに上記低誘電率被膜が形成される。

【0046】

【発明の効果】本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液によれば、比誘電率が3以下と低く、被塗布面との密着性、機械的強度、耐薬品性および耐クラック性に優れた被膜を基材上に形成することができ、しかも被塗布面の凹凸面を高度に平坦化することができる。

【0047】すなわち、本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液を用いてシリカ系被膜を形成すると、被膜形成成分として含まれるシリカ微粒子の微粒子間の粒界ポイドにより被膜が多孔質となり、その結果従来のSOG膜などよりも誘電率の低い被膜が得られる。また、微粒子表面に結合したアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物が上記粒界ポイドへの水の再吸着を防止する効果を有しており、さらにシリカ微粒子の高温熱成により微粒子自身の吸湿性も小さくなっていることから、得られる被膜は比誘電率の経時変化のない安定した低誘電率のものである。また、シリカ微粒子表面の残留有機基が少ないために耐熱性に優れた被膜である。さらに、シリカ微粒子のアンカー効果により、被塗布面との密着性も向上する。

【0048】本発明に係る低誘電率シリカ系被膜付基材は、比誘電率が3以下と低く、被塗布面との密着性、機械的強度、耐薬品性、耐クラック性および耐熱性に優れた被膜を有しており、しかも被塗布面の凹凸面が高度に平坦化されている。さらに、比誘電率の経時変化が少なく、安定した被膜を有する基材である。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0050】

【実施例1】

#### 1. シリカ微粒子の調製

(1) 純水139.1gとメタノール169.9gの混合溶液を60℃に保持し、これにテトラエトキシシラン(エチルシリケート-28、多摩化学工業製)の水-メタノール溶液(重量比2/8の水/メタノール混合液2450gにテトラエトキシシランを532.5g加えたもの)2982.5gおよび0.25%のアンモニア水596.4gを同時に52時間かけて添加した。添加終了後、さらにこの温度で3時間熱成した。その後、限外濾

過法で未反応のテトラエトキシシラン、メタノール、アンモニアを除去したのち、両性イオン交換樹脂(AG-501、Bio-Rad社製)で処理して、不純物イオン濃度を0.5mmol/リットルとし、平均粒径300Åのシリカ微粒子分散液(A)を得た。

(2) 上記の分散液(A)を、オートクレーブにより、300℃で3時間熟成し、平均粒径250Åのシリカ微粒子分散液(B)を得た。

(3) 純水139.1gとメタノール140g、エチレングリコール29.9gの混合溶液を用いた以外はシリカ微粒子分散液(A)と同様の条件で調製したのち、オートクレーブで300℃、3時間熟成し、不純物イオン濃度0.4mmol/リットルの平均粒径250Åの多孔質シリカ系微粒子分散液(C)を得た。

【0051】イオン濃度は、金属イオン濃度を原子吸光法で測定し、アンモニウムおよび陰イオンの濃度をイオンクロマトグラフィー法で測定した。

## 2. アルコキシシランおよびハロゲン化シランの加水分解物の調製

(1) トリエトキシシラン250gをメチルイソブチルケトン750gに混合し、0.01重量%の塩酸水溶液1000gを添加し、攪拌しながら50℃で1時間反応させた。静置後、上層のメチルイソブチルケトン溶液を分取し、加水分解物(A)を得た。

(2) トリクロロシランの加水分解物であるヒドロシルセスキオキサン(HSQ、ダウコーニング社製)をシリカ濃度10重量%になるようにメチルイソブチルケトンに溶解し、加水分解物(B)を得た。

## 3. 被膜形成用塗布液の調製

上記のようにして得られたシリカ系微粒子分散液をロータリーエバポレーターで、水、アルコールを留去し、メチルイソブチルケトンと溶媒置換したものと、上記のようにして得られたアルコキシシランおよびハロゲン化シランの加水分解物とを所定の割合で混合し、50℃で1時間加熱処理した。その後、ロータリーエバポレーターで再度メチルイソブチルケトンに溶媒置換して、加熱処

表 1

理により生成するアルコールや水分を完全に除去して、シリカ濃度が20重量%である表1に示す被膜形成用塗布液C-1~C-10を調製した。

【0052】

【実施例2】被膜形成用塗布液C-1~C-10を、それぞれ最小0.25μルールの金属配線が施された半導体基板上にスピンコート法で塗布し、250℃で3分間乾燥した。その後、窒素中で450℃、30分間焼成してシリカ系被膜を形成した。これらのシリカ系被膜はいずれも5000Åであった。

【0053】さらにこれらの膜上に上層の金属配線を形成し、半導体装置を作成した。このようにして得られたそれぞれの半導体装置のシリカ系被膜の平坦化特性、比誘電率を測定した。

【0054】比誘電率は、形成直後と1週間経過後の比誘電率を測定した。これらの結果を表2に示す。表2において、 $\epsilon_1$ は被膜形成直後の窒素雰囲気焼成による比誘電率、 $\epsilon_2$ は左記被膜の1週間経過後の比誘電率である。

【0055】なお、平坦性は被膜形成後の基材の断面をSEM型電子顕微鏡で観察し、比誘電率は水銀プローブ法で測定した。

【0056】

【比較例1】実施例1で得られた加水分解物(A)または(B)を、それぞれシリカ濃度20重量%に調整した塗布液を調製し、実施例2と同様にしてシリカ系被膜を形成したのち、同様の評価を行った。結果を表2に示す。

【0057】表2の結果から、本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液を用いて得られるシリカ系被膜は、比誘電率が小さく、平坦性に優れている。さらに、高温熟成したシリカ微粒子を含む塗布液(C-3~C-8)を用いて形成された被膜は、1週間後でも比誘電率の変化がほとんどなく、耐湿性に優れている。

【0058】

【表1】

塗布液	シリカ微粒子(a)	加水分解物(b)	重量比(b/a)
C-1	A	A	8/2
C-2	A	B	8/2
C-3	B	A	8/2
C-4	B	B	8/2
C-5	B	A	95/5
C-6	B	B	95/5
C-7	C	A	7/3
C-8	C	B	7/3

【0059】

【表2】

表 2

控布液	平坦性	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
C-1	良	2.8	4.1
C-2	良	2.5	3.8
C-3	良	2.4	2.5
C-4	良	2.1	2.2
C-5	良	2.3	2.4
C-6	良	2.0	2.1
C-7	良	2.6	2.8
C-8	良	2.2	2.4
(A)	良	2.9	7.0
(B)	良	2.8	5.8